



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

Kanzleigebühr € 24,00
Gebührenfrei
gem. § 14, TP 1. Abs. 3
Geb. Ges. 1957 idgF.

Aktenzeichen **A 1100/2002**

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma SOLUTIA AUSTRIA GMBH
in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175
(Steiermark),**

am **19. Juli 2002** eine Patentanmeldung betreffend

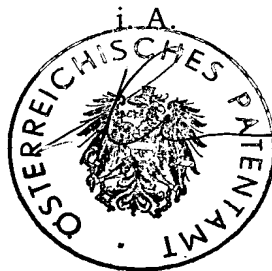
"Wäßrige Bindemittel",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 9. Mai 2003

Der Präsident:



HRNCIR
Fachoberinspektor

neue Anforderung ist insbesondere das Absenken der Einbrenntemperatur von derzeit etwa 160 bis 170 °C auf ca. 140 °C hinzugekommen, mit einer Unterbrennsicherheit bis zu ca. 130 °C, bei gleichbleibender hoher Qualität der gehärteten Lacke.

5 Es wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von Hydroxyurethanen C, welche durch Umsetzung von flexiblen, "weichen" multifunktionellen Hydroxy-Verbindungen Ca mit starren, "harten" multifunktionellen Isocyanaten Cb hergestellt werden können, zu Kondensationsprodukten AB von Hydroxylgruppen-haltigen Harzen B und Säuregruppen-haltigen Harzen A und Kombinationen dieser Mischungen mit Härtern D, die schon bei entsprechend niedrigen Einbrenntemperaturen (130 bis
10 140 °C) wirksam sind, Bindemittel zugänglich werden, die beim Einbrennen bereits im Temperaturbereich von 130 bis 140 °C zu solchen Beschichtungen führen, die neben guten Allround-Eigenschaften ausgezeichnete Steinschlagfestigkeit aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher wäßrige Bindemittel enthaltend Kondensationsprodukte AB von
15 Säuregruppen-haltigen Harzen A und Hydroxylgruppen-haltigen Harzen B, Hydroxyurethane C und Härter D, die bereits bei Temperaturen ab 120 °C wirksam werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane C Bausteine aufweisen abgeleitet von multifunktionellen Hydroxyverbindungen Ca mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, wobei ein Teil der Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome (in Form von Ätherbindungen) oder durch Estergruppen ersetzt sein kann, und mindestens zwei
20 Hydroxylgruppen, die bevorzugt endständig sind, bezogen auf die längste Kette des Moleküls, und Bausteine abgeleitet von multifunktionellen Isocyanaten Cb ausgewählt aus Isocyanaten der Formel $R(NCO)_n$, wobei R ein n-funktionaler cycloaliphatischer, aliphatisch-polycyclischer, aromatisch-aliphatisch-verzweigter oder aromatischer Rest ist, und n mindestens 2 ist.

25 Unter flexibel bzw. "weich" werden dabei solche Hydroxy-Verbindungen Ca verstanden, die eine aliphatische Kette mit mindestens 4, bevorzugt mindestens 5, und insbesondere mindestens 6 Kohlenstoffatomen enthalten, wobei gegebenenfalls ein Teil der Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome oder Estergruppen ersetzt sein kann, und wobei gegebenenfalls vorhandene Verzweigungen nicht mitgerechnet werden. Bevorzugt werden Dihydroxyverbindungen. Unter diese
30 Definition fallen beispielsweise 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und höhere Homologe, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol und höherer Oligomere, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und höhere Oligomere, sog. Polycaprolactondiole wie sie beispielsweise von der Fa. Interorgana in der "Placel L-Serie" angeboten werden. Es können auch Mischungen dieser Hydroxyverbindungen verwendet werden.

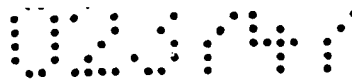
5

10

25

30

Die so hergestellten Hydroxyurethane C können entweder in lösungsmittelfreier Form als Schmelze oder angelöst in einem geeigneten Lösungsmittel als Zumischharze weiterverarbeitet werden. Da diese



Zumischharze, wenn überhaupt, nur beschränkt wasserlöslich sind, müssen sie für die Herstellung von wasserverdünnbaren Bindemitteln vom wasserlöslichen Kondensat aus Hydroxylgruppen- und Carboxylgruppen-haltigen Harzen (siehe die Dokumente AT-B 408 657 und AT-B 408 658) "mitgetragen", also von diesen in Wasser emulgiert werden.

5

Durch geeignete Wahl der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte Ca und Cb sowie ihrer Funktionalität, soweit auch mehr als difunktionelle Edukte eingesetzt werden, kann der Polymerisationsgrad des Hydroxyurethans beeinflusst werden. Bevorzugt strebt man einen Bereich an, bei dem sich ein Staudinger-Index (früher als "Grenzviskositätszahl" bezeichnet) von mindestens 4 bis maximal 25 cm³/g ergibt. Die Wahl des im gegebenen Fall günstigsten Polymerisationsgrades hängt einerseits von der Verträglichkeit mit dem jeweils verwendeten Kondensat und damit von der Stabilität der Bindemitteldispersion ab, andererseits natürlich auch von den erzielten lacktechnischen Eigenschaften (Applizierbarkeit, Oberflächenqualität etc.). Der jeweils günstigste Polymerisationsgrad des Hydroxyurethans muß von Fall zu Fall evaluiert werden. Bevorzugt weisen die Hydroxyurethane C einen Staudinger-Index von 4 bis 19 cm³/g auf, gemessen in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 23 °C.

Die fertig hergestellten, wasserlöslichen Bindemittel enthalten neben den genannten Hydroxyurethanen C die oben genannten Kondensate AB, die in der AT-B 408 657 ausführlich beschrieben sind. Diese Kondensationsprodukte AB aus einem Säuregruppen aufweisenden Harz A und einem Hydroxylgruppen aufweisenden Harz B, wobei das Harz A bevorzugt eine Säurezahl von 100 bis 230 mg/g, insbesondere von 120 bis 160 mg/g, und das Harz B bevorzugt eine Hydroxylzahl von 50 bis 500 mg/g, insbesondere von 60 bis 350 mg/g, aufweist, haben bevorzugt eine Säurezahl von 25 bis 75 mg/g, insbesondere 30 bis 50 mg/g. Ihr Staudinger-Index ("Grenzviskositätszahl", gemessen in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 23 °C) beträgt üblicherweise 10 bis 20 cm³/g, insbesondere 12 bis 19 cm³/g, und besonders bevorzugt 13 bis 18 cm³/g.

Der Anteil der Masse der Hydroxyurethane C an der Summe der Massen der Kondensationsprodukte AB und des Hydroxyurethans C beträgt zwischen 5 und 40 % (5 bis 40 cg/g, wobei jeweils die Massen der Feststoffanteile angegeben werden). Bevorzugt ist der Massenanteil von C 10 bis 35 cg/g, insbesondere 15 bis 30 cg/g.

Zur Herstellung des Kondensationsprodukts AB werden die Komponenten A und B bevorzugt in einem Massenverhältnis von 10 zu 90 bis 80 zu 20, insbesondere von 15 zu 85 bis 40 zu 60, eingesetzt. Die



Kondensationsprodukte AB werden aus den Polyhydroxy-Komponenten B und den Polyacyl-Komponenten A unter Kondensationsbedingungen hergestellt, d. h. bei einer Temperatur von 80 bis 180 °C, bevorzugt zwischen 90 und 170 °C, vorzugsweise in Gegenwart von solchen Lösungsmitteln, die mit dem bei der Kondensation gebildeten Wasser Azeotrope bilden. Die Kondensation wird soweit
5 geführt, bis die Kondensationsprodukte AB die oben genannten Säurezahlen aufweisen. Nach zumindest teilweiser Neutralisation der verbliebenen Carboxylgruppen (wobei vorzugsweise 10 bis 80 % der Carboxylgruppen, besonders bevorzugt 25 bis 70 % neutralisiert werden) sind die Kondensationsprodukte AB in Wasser dispergierbar. Während der Kondensation kann man beobachten, daß die anfänglich trübe Reaktionsmasse sich klärt und eine homogene Phase bildet.

10 Die Harze A mit Säuregruppen werden bevorzugt ausgewählt aus Polyesterharzen A1, Polyurethanharzen A2, den sogenannten Maleinatölen A3, mit ungesättigten Carbonsäuren gepfropften Fettsäuren und Fettsäuregemischen A4, den Acrylatharzen A5 sowie den mit Phosphorsäure oder Phosphonsäuren modifizierten Epoxidharzen A6. Bevorzugt ist die Säurezahl der Harze A 100 bis 230
15 mg/g, insbesondere von 70 bis 160 mg/g. Ihr Staudinger-Index, gemessen in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 23 °C, beträgt im allgemeinen ca. 6,5 bis 12 cm³/g, bevorzugt 8 bis 11 cm³/g.

Geeignete Polyesterharze A1 lassen sich in bekannter Weise herstellen aus Polyolen A11 und Polycarbonsäuren A12, wobei ein Teil, bevorzugt bis zu 25 %, der Stoffmenge der Polyole und
20 Polycarbonsäuren auch durch Hydroxycarbonsäuren A13 ersetzt sein kann. Durch geeignete Wahl von Art und Menge der Edukte A11 und A12 wird sichergestellt, daß der resultierende Polyester eine ausreichende Zahl von Säuregruppen, entsprechend der oben angegebenen Säurezahl, hat. Die Polyole A11 werden bevorzugt ausgewählt aus den aliphatischen und cycloaliphatischen Alkoholen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und im Mittel mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül, insbesondere
25 geeignet sind Glykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Di- und Triäthylenglykol, Di- und Tripropylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und Trimethyloläthan. Geeignete Polycarbonsäuren A12 sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polycarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäure, Trimellithsäure und Trimesinsäure, Benzophenontetracarbonsäure. Dabei lassen sich
30 auch Verbindungen einsetzen, die sowohl Carbonsäure- als auch Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie zum Beispiel Sulfoisophthalsäure.

Geeignete Polyurethanharze A2 lassen sich darstellen durch Umsetzung von aliphatischen Polyolen A21 wie unter A11 definiert, Hydroxyalkancarbonsäuren A22 mit mindestens einer, bevorzugt zwei,



Hydroxylgruppen und einer unter Veresterungsbedingungen im Vergleich zu Adipinsäure weniger reaktiven Carboxylgruppe, bevorzugt eingesetzt werden Dihydroxymonocarbonsäuren ausgewählt aus Dimethylolessigsäure, Dimethylolbuttersäure und Dimethylolpropionsäure, oligomeren oder polymeren Verbindungen A25 mit im Mittel mindestens zwei Hydroxylgruppen pro Molekül, die ausgewählt werden können aus Polyätherpolyolen A251, Polyesterpolyolen A252, Polycarbonatpolyolen A253, gesättigten und ungesättigten Dihydroxyaliphaten A254, die durch Oligomerisieren oder Polymerisieren von Dienen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Butadien, Isopren und Dimethylbutadien und anschließendes Funktionalisieren in bekannter Weise erhältlich sind, sowie mehrfunktionellen Isocyanaten A23, bevorzugt ausgewählt aus aromatischen, cycloaliphatischen sowie linearen und verzweigten aliphatischen difunktionellen Isocyanaten wie Toluylendiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)methan, Tetramethylxylylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Hexamethylendiisocyanat und 1,6-Diisocyanato-3,3,5- und -3,5,5-trimethylhexan.

Besonders bevorzugt werden solche Polyurethanharze A2, die durch Umsetzung einer Mischung von einem oder mehreren Polyolen A21 mit einer Hydroxyalkancarbonsäure A22 und mindestens einem mehrfunktionellen Isocyanat A23, das mit Monohydroxyverbindungen A24 ausgewählt aus Polyalkylenglykol-Monoalkyläthern $\text{HO}-(\text{R}^1-\text{O})_n-\text{R}^2$, wobei R^1 ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, und R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, und Oximen von aliphatischen Ketonen mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen zumindest teilweise, üblicherweise zu mehr als 20 %, bevorzugt zu mehr als 35 %, und insbesondere zu 50 % und mehr blockiert ist. Der Blockierungsgrad wird hier angegeben als Anteil der blockierten Isocyanatgruppen, bezogen auf die in dem Isocyanat A23 insgesamt vorhandenen (blockierten und unblockierten) Isocyanatgruppen. Es ist weiter bevorzugt, die Polyurethanharze A21 derart herzustellen, daß eine Mischung eines mehrfunktionellen Isocyanats und eines auf die oben beschriebene Weise blockierten mehrfunktionellen Isocyanats mit der Hydroxyalkancarbonsäure A22 und den Polyolen A21 und A25 umgesetzt werden, wobei die Mischungsverhältnisse so gewählt werden, daß in jedem Molekül des Polyurethans A21 im Mittel eine oder mehr als eine endständige blockierte Isocyanatgruppe vorliegt.

Als "Maleinatöl" A3 werden Umsetzungsprodukte von (trocknenden) Ölen A31 und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren A32, besonders Dicarbonsäuren bezeichnet. Als Öle A31 werden bevorzugt trocknende und halbtrocknende Öle wie Leinöl, Tallöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl und Baumwollsaatöl eingesetzt, mit Jodzahlen von ca. 100 bis ca. 180. Die ungesättigten Carbonsäuren A32 werden so ausgewählt, daß sie unter den üblichen Bedingungen radikalisch (nach Zusatz von Initiatoren oder nach Erwärmen) auf die vorgelegten Öle mit einer Ausbeute (Anteil der nach der Reaktion mit dem Öl



verbundenen ungesättigten Carbonsäuren, bezogen auf die zur Reaktion eingesetzte Menge) von über 50 % pfropfen. Besonders geeignet ist Maleinsäure in Form ihres Anhydrids, ferner Tetrahydrophthal-säureanhydrid, Acryl- und Methacrylsäure, sowie Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure.

- 5 Ebenfalls geeignete Harze A4 sind mit den unter A32 genannten ungesättigten Säuren gepfropfte Fettsäuren oder Fettsäuregemische A41, wobei die letzteren durch Verseifen von Fetten in technischen Mengen zugänglich sind. Die geeigneten Fettsäuren weisen mindestens eine olefinische Doppelbindung im Molekül auf, beispielhaft werden Ölsäure, Linol- und Linolensäure, Ricinolsäure und Elaidinsäure sowie die genannten technischen Gemische solcher Säuren aufgezählt.

10

Weitere geeignete Harze A5 sind die durch Copolymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren A51 und anderen Vinyl- oder Acryl-Monomeren A52 zugänglichen sauren Acrylatharze. Die Carbonsäuren sind die bereits unter A32 genannten, ebenso noch Vinylessigsäure sowie Croton- und Isocrotonsäure und die Halbesten von olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie z. B.

15

Monomethylmaleinat und -fumarat. Geeignete Monomere A52 sind die Alkylester von Acryl- und Methacrylsäure mit bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, (Meth)Acrylnitril, Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, Styrol, Vinyltoluol, sowie Vinylester von aliphatischen linearen und verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat und der Vinylester eines Gemisches von verzweigten

20

aliphatischen Carbonsäuren mit im Mittel 9 bis 11 Kohlenstoffatomen. Vorteilhaft ist auch die

Copolymerisation der unter A51 und A52 genannten Monomeren in Gegenwart von solchen Verbindungen A53, die mit den ungesättigten Carbonsäuren unter Addition und Bildung einer Carboxyl-

oder Hydroxyl-funktionellen copolymerisierbaren Verbindung reagieren. Derartige Verbindungen sind beispielsweise Lactone A531, die mit den Carbonsäuren A51 unter Ringöffnung zu einer Carboxyl-

25

funktionellen ungesättigten Verbindung reagieren, und Epoxide A532, insbesondere Glycidylester von in α -Stellung verzweigten gesättigten aliphatischen Säuren mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie der Neodecansäure oder der Neopentansäure, die unter Addition mit der Säure A51 zu einer copolymerisierbaren Verbindung mit einer Hydroxylgruppe reagieren. Dabei sind die Stoffmengen der eingesetzten Verbindungen so zu bemessen, daß die geforderte Säurezahl erreicht wird. Legt man diese

30

Verbindung A53 vor und führt die Polymerisation so durch, daß diese Verbindung als (alleiniges)

4 Lösungsmittel verwendet wird, so erhält man lösungsmittelfreie Acrylatharze.

Die mit Phosphorsäure oder Phosphonsäuren modifizierten Epoxidharze oder Addukte von Epoxidharzen und Fettsäuren A6 werden hergestellt durch Umsetzung vorzugsweise in einem

5

10

20

25

30

Die Hydroxylgruppen-haltigen Acrylatharze B2 sind zugänglich durch üblicherweise radikalisch initiierte Copolymerisation von Hydroxylgruppen-haltigen Acrylmonomeren B21 mit anderen Vinyl- oder Acrylmonomeren B22 ohne solche Funktionalität. Beispiele für die Monomeren B21 sind Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit aliphatischen Polyolen, insbesondere Diolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl-(meth)acrylat. Beispiele für die Monomeren B22 sind die Alkylester der (Meth)acrylsäure mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe wie Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- und 2-Äthylhexyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylnitril, Styrol, Vinyltoluol, Vinylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat und Vinylpropionat. Bevorzugt werden auch solche Acrylatharze, die nicht wie üblich in Lösung, sondern in einer Substanzpolymerisation hergestellt werden, wobei eine flüssige cyclische Verbindung (s. oben, A53) vorgelegt wird, die als Lösungsmittel bei der Polymerisationsreaktion fungiert, und die durch Ringöffnung bei der Reaktion mit einem der eingesetzten Monomeren eine copolymerisierbare Verbindung bildet. Beispiele für solche Verbindungen sind Glycidylester von in α -Stellung verzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren, insbesondere der als Neopentansäure oder Neodecansäure kommerziell erhältlichen Säuren bzw. Säuregemische, weiter Lactone wie ϵ -Caprolacton oder δ -Valerolacton. Werden diese Glycidylester eingesetzt, so ist es erforderlich, mindestens einen zur Stoffmenge der Epoxidgruppen äquimolaren Anteil an Säuregruppen-haltigen Comonomeren, wie (Meth)Acrylsäure, bei der Polymerisation einzusetzen. Die Lactone können unter Ringöffnung sowohl mit Hydroxylgruppen-haltigen als auch mit Säuregruppen-haltigen Comonomeren eingesetzt werden.

Hydroxylgruppen-haltige Polyurethanharze B3 sind in bekannter Weise zugänglich durch Addition von oligomeren oder polymeren Polyolen B31, ausgewählt aus Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen, Polycarbonatpolyolen und Polyolefinpolyolen, gegebenenfalls niedermolekularen aliphatischen Diolen oder Polyolen B33 mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Äthylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Di- und Tri- Äthylen- bzw. Propylenglykol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, und mehrfunktionellen Isocyanaten B32, wobei die letzteren in stöchiometrischem Unterschuß eingesetzt werden, derart daß die Anzahl der Hydroxylgruppen in der Reaktionsmischung größer ist als die der Isocyanatgruppen. Geeignete Polyole sind insbesondere oligomere und polymere Dihydroxyverbindungen mit einer zahlenmittleren molaren Masse M_n von ca. 200 bis 10000 g/mol. Durch Polyaddition mit mehrfunktionellen, insbesondere difunktionellen Isocyanaten werden sie bis zu dem angestrebten Wert für den Staudinger-Index von mindestens 8 cm³/g, vorzugsweise mindestens 9,5 cm³/g aufgebaut.

Epoxidharze B4, die durch Reaktion von Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Diolen oder Polyolen, insbesondere Bisphenol A, Bisphenol F, Resorcin, Novolaken oder oligomeren Polyoxyalkylenglykolen mit 2 bis 4, bevorzugt 3 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, zugänglich sind, weisen je eingesetztem Epichlorhydrin-Molekül eine Epoxidgruppe auf. Anstelle der Reaktion von

5 Epichlorhydrin mit Diolen lassen sich die geeigneten Epoxidharze auch durch die sogenannte Advancement-Reaktion aus Diglycidyläthern von Diolen (wie den oben genannten) oder Diglycidylestem von zweibasigen organischen Säuren mit den genannten Diolen herstellen. Alle bekannten Epoxidharze lassen sich hier einsetzen, soweit sie der Bedingung für die Hydroxylzahl genügen.

10 Die Bindemittelmischungen aus dem Kondensat AB und dem Zumischharz C werden zur Vernetzung vorzugsweise mit wasserverdünnbaren Aminoplastharzen D1, insbesondere Melaminharzen kombiniert. Es können gegebenenfalls aber auch geeignete blockierte Polyisocyanate D2 als Härterkomponente mitverwendet werden, wobei deren Anteil an der Masse der insgesamt eingesetzten Härter (jeweils

15 Anteil des Feststoffs) vorzugsweise bis zu 30 %, besonders bevorzugt bis zu 15 % betragen kann. Durch die Zumischung der Hydroxyurethane C wird die Steinschlagfestigkeit der so modifizierten wasserlöslichen Bindemittel erheblich verbessert, wobei die damit hergestellten Beschichtungen bereits bei Temperaturen von 130 bis 140 °C gehärtet werden können. Ebenso wird überraschenderweise der Glanz deutlich verbessert.

20 Das Aminoplastharz D1 wird bevorzugt in teil- oder vollverätheter Form eingesetzt. Insbesondere geeignet sind Melaminharze wie Hexamethoxymethylmelamin, mit Butanol oder mit Mischungen aus Butanol und Methanol verätherte Typen, sowie die entsprechenden Benzoguanamin-, Caprinoguanamin- oder Acetoguanaminharze. Bevorzugt werden Melaminharze, die teilweise oder vollständig veräthert

25 sein können, wobei Methanol als Verätherungsalkohol bevorzugt ist.

Geeignete blockierte Isocyanate D2 sind zugänglich durch Umsetzung von mehrfunktionellen aromatischen, aliphatischen oder gemischt aromatisch-aliphatischen Isocyanaten mit als Blockierungsmittel bezeichneten gegenüber Isocyanat reaktiven und monofunktionellen Verbindungen,

30 wobei diese Reaktionsprodukte bei erhöhter Temperatur, d. i. oberhalb von 120 °C, bevorzugt bereits oberhalb von 100 °C, und in bestimmten Fällen bereits ab 80 °C wieder in ihre Edukte, Isocyanat und Blockierungsmittel, gespalten werden. Beim Härtungsvorgang wird das Blockierungsmittel frei und kann aus dem noch unvollständig gehärteten Lackfilm entweichen. Bevorzugt werden blockierte Isocyanate, die in bekannter Weise zugänglich sind aus Diisocyanaten wie Toluylendiisocyanat,



Isophorondiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)methan, 1,6-Diisocyanatohexan, Tetramethyl-
xylylendiisocyanat sowie den aus diesen gebildeten Allophanaten, Biureten oder Uretidionen, und
üblichen Blockierungsmitteln. Dies sind beispielsweise lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole
mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2-Äthylhexanol; Phenole wie Phenol selbst; Glykol-
5 Monoester, wobei die Glykole monomere oder oligomere Alkylenglykole wie Glykol selbst, 1,2- und
1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Di- und Triäthylenglykol, Di- und Tripropylenglykol sein können, und
die Säure ausgewählt ist aus aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevor-
zugt Essigsäure; Glykolmonoäther, wobei die Glykole den oben genannten entsprechen und die
Verätherungskomponente ausgewählt ist aus den aliphatischen niederen Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlen-
10 stoffatomen, bevorzugt Butylglykol; oder Ketoxime von aliphatischen Ketonen mit 3 bis 10 Kohlenstoff-
atomen, wie beispielsweise Butanonoxim. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3,5-Dimethylpyrazol
als Blockierungsmittel, da es nicht toxisch ist und auch bei Temperaturen von 180 °C und darüber nicht
vergilbt. Die Blockierungsmittel werden in üblicher Weise so gewählt, daß die Abspaltungstemperatur
zwischen 80 und 180 °C liegt. Besonders bevorzugt werden blockierte Isocyanate auf Basis von
15 Isophorondiisocyanat und 1,6-Diisocyanatohexan.

Es ist auch möglich, hydrophile blockierte Isocyanate einzusetzen. In dieser Hinsicht wird auf die
diesbezügliche Offenbarung der österreichischen Patentschrift AT-B 408 657 verwiesen, deren
Offenbarungsgehalt durch diese Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingefügt wird.

20 Die Erfindung betrifft weiter wäßrige Lacke, die die Kondensationsprodukte AB, die Hydroxyurethane
C und Härter D sowie Pigmente und Füllstoffe sowie gegebenenfalls weitere Additive wie Netzmittel,
Antiabsetzmittel, Fließverbesserer, Verdicker und Verlaufmittel enthalten.

25 Mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Bindemitteln können wäßrige Lacke formuliert werden, die zu
Beschichtungen mit hohem Glanz und guter Widerstandsfähigkeit gegen Steinschlag führen. Solche
Lacke werden insbesondere für Automobilfüller eingesetzt. Die Herstellung der Lacke erfolgt bevorzugt
durch Vermischen der Komponenten AB und C, Teilen dieser Mischung, wobei der erste Teil mit
30 Pigmenten und Füllstoffen sowie Additiven zu einer Paste innig vermischt wird, die anschließend durch
Zugabe des Restes der Mischung von AB und C, des Härters D und gegebenenfalls von weiteren
Additiven und Wasser zum fertigen Lack formuliert wird.

Durch die nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung weiter erläutert.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung). In den Beispielen wurden folgende Abkürzungen verwendet (M: molare Masse):

10	EP 380	Diepoxidharz mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von ca. 5,26 mol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" EEW ca. 190 g/mol)	
	DGM	Diäthylenglykoldimethyläther	
	MIBK	Methylisobutylketon	
	TDI	Toluylendiisocyanat	M = 174 g/mol
	HD	1,6-Hexandiol	M = 118 g/mol
15	BD	1,4 Butandiol	M = 90 g/mol
	CD	Polycaprolactondiol*	M = 550 g/mol
	DEG	Diäthylenglykol	M = 106 g/mol
	TPG	Tripropylenglykol	M = 192 g/mol
	DPG	Dipropylenglykol	M = 134 g/mol
20	TMP	Trimethylolpropan	M = 134 g/mol
	IPDI	Isophorondiisocyanat	M = 222 g/mol
	DCHDI	Dicyclohexylmethandiisocyanat	M = 262 g/mol
	TMXDI	Tetramethylxylylendiisocyanat	M = 244 g/mol
25	THDI	Trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat +,	M = 575 g/mol

* ®Placel 205, Fa. Interorgana

+ Desmodur N 3300, Bayer

30

Herstellung der Zumischkomponente C :

C1: In einen Dreihalskolben, ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler, wurden 236 g (2,0 mol) 1,6-Hexandiol und 90 g (1,0 mol) 1,4-Butandiol gefüllt, die Mischung wurde auf 80 °C

erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren innerhalb von zwei Stunden 444 g (2,0 mol) Isophorondiisocyanat zugegeben. Unter zeitweiligem Kühlen ließ man dabei die Temperatur bis auf 90 °C ansteigen. Nach Ende der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch so lange bei 90 °C gehalten, bis kein freies Isocyanat mehr nachzuweisen war (ca. 2 h). Zuletzt wurde mit Methoxypropanol verdünnt auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 80 % ("n.f.A.", nichtflüchtige Anteile). Man erhielt ein Produkt mit einem Staudinger-Index ("Grenzviskositätszahl", gemessen in Dimethylformamid bei 23 °C) von 5,5 cm³/g.

Analog zu der oben beschriebenen Durchführung wurden weitere Dihydroxyurethane hergestellt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Herstellung von Dihydroxyurethanen

Zumisch- harz	Dihydroxyverbindung Art n_H in mol m_H in g	Diisocyanat Art n_I in mol m_I in g	Staudinger- Index J_0 in cm ³ /g	Ausbeute Festharz m_F in g	Hydroxylzahl in mg/g
C 1	HD 2,0 236 BD 1,0 90	IPDI 2,0 444	5,5	770	145
C 2	BD 2,0 180 CD 1,0 550	DCHDI 2,2 576	8,9	1306	69
C 3	DEG 2,0 212 CD 0,5 275	DCHDI 1,5 393	4,8	880	127
C 4	HD 2,2 260 TPG 0,8 154	IPDI 2,0 444	6,7	858	130
C 5	BD 2,0 180 CD 1,0 550	TMXDI 2,1 512	6,8	1242	81
C 6	BD 3,3 297 CD 0,7 385	IPDI 3,0 666	7,8	1348	83
C 7	HD 2,0 236 DPG 1,0 134	IPDI 1,0 222 TMXDI 1,0 244	6,4	836	134
C 8	TMP 2,0 268 CD 0,5 275 BD 0,5 45	IPDI 2,0 444	7	1032	108
C 9	HD 2,0 236 BD 1,0 90	IPDI 2,0 444 THDI 0,1 57	8	827	122

n_H ; m_H : Stoffmenge bzw. Masse der Hydroxyverbindung Ca

n_I ; m_I : Stoffmenge bzw. Masse der Isocyanatverbindung Cb

m_F : Masse des Festharzes des Hydroxyurethans C

Polyester PE (Vergleichsbeispiel)

In einen 3-Halskolben ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler wurden 150 g (1,0 mol) Triäthylenglykol gefüllt und unter Inertgas auf 120 °C erwärmt. Dann wurden 148 g (1,0 mol) Phthalsäureanhydrid zugefügt und die Temperatur unter Ausnutzung der auftretenden Exothermie auf 150 °C erhöht. Nach Erreichen einer Säurezahl von 180 mg/g wurden 134 g (1,0 mol) Trimethylolpropan zugegeben, der Ansatz langsam auf 220 °C erhitzt, mit Xylol ein Destillationskreislauf eingestellt und unter Abtrennung des anfallenden Reaktionswassers so lange verestert, bis eine Säurezahl von unter 5 mg/g erreicht war. Zuletzt wurde das Kreislaufmittel durch Destillation unter vermindertem Druck abgezogen.

Herstellung der Polycarboxylkomponenten A

Carboxylgruppen-haltiges Polyurethan (A 1)

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurde eine Lösung von 810 g (6 mol) Dimethylolpropionsäure in 946 g DGM und 526 g MIBK vorgelegt. Innerhalb von 4 Stunden wurde zu dieser Lösung bei 100 °C eine Mischung aus 870 g (5 mol) TDI und 528 g (2 mol) eines mit Äthylenglykolmonoäthyläther halbblockierten TDI gleichzeitig zugegeben. Sobald alle NCO-Gruppen umgesetzt waren, wurde der Ansatz mit einer Mischung aus DGM und MIBK (Massenverhältnis 2:1) auf einen Festkörper-Massenanteil von 60 % verdünnt. Die Komponente (A1) wies eine Säurezahl von 140 mg/g und einen Staudinger-Index ("Grenzviskositätszahl"), gemessen in N,N-Dimethylformamid (DMF) bei 23 °C, von 9,3 cm³/g auf.

Das halbblockierte TDI wurde durch Zugabe von 90 g (1 mol) Äthylenglykolmonoäthyläther zu 174 g (1 mol) TDI innerhalb von 2 Stunden bei 30 °C und anschließender Reaktion bis zu einem Massenanteil an unreaktierten Isocyanatgruppen in der Mischung ("NCO-Wert") von 16 bis 17 % hergestellt.

Säuremodifiziertes Epoxidharz (A 2)

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurde eine Mischung von 146 g (1,0 mol) Adipinsäure, 40 g (0,3 mol) Phosphorsäure (75 %ige Lösung in Wasser) und 46 g Methoxypropanol vorgelegt. Die Mischung wurde auf 70 °C erwärmt, innerhalb einer Stunde wurden 323 g (Stoffmenge an

Epoxidgruppen 1,7 mol) EP 380 unter Rühren zugegeben. Die Temperatur stieg dabei durch leichte Exothermie auf etwa 80 °C an. Nach Ende der Zugabe wurde der Ansatz auf 110 °C erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von 130 bis 140 mg/g erreicht war.

5 Carboxylgruppen-haltiger Polyester (A 3)

In einen 3-Halskolben ausgestattet mit Rührer und Rückflußkühler wurden 140 g (1,3 mol) Diäthylenglykol und 152 g (1,1 mol) Trimethylolpropan eingewogen. Unter Rühren und Inertgas wurde die Mischung auf 100 °C erwärmt und bei dieser Temperatur portionsweise 109 g (0,6 mol) Isophthalsäure, 96 g (0,6 mol) Adipinsäure und zuletzt 198 g (1,3 mol) Phthalsäureanhydrid zugegeben. Unter Ausnutzung der auftretenden Exothermie wurde die Temperatur auf 130 °C erhöht.

Nachdem zwei Stunden bei 130 °C gehalten worden war, wurde langsam auf 180 °C erwärmt und unter Abtrennung des jetzt anfallenden Reaktionswassers bis zu einer Säurezahl von 50 mg/g verestert.

Nach Erreichen der angegebenen Säurezahl wurde mit Butylglykol auf einen Festkörper-Massenanteil von 60 % verdünnt und zuletzt durch Zugabe von 14 g (0,16 mol) N,N-Dimethyläthanolamin neutralisiert.

Das so erhaltene Produkt war unbegrenzt wasserverdünnbar.

Herstellung der Polyhydroxylkomponenten B

25 Polyester (B 1):

In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden 130 g (1,1 mol) Hexandiol-1,6, 82 g (0,6 mol) Pentaerythrit, 8 g (0,05 mol) Isononansäure, 28 g (0,1 mol) Rizinenfettsäure (dehydratisierte Rizinusölfettsäure) und 50 g (0,3 mol) Isophthalsäure bei 210 °C bis zu einer Säurezahl von weniger als 4 mg/g verestert. Die Viskosität einer 50 %igen Lösung in Äthylenglykolmonobutyläther, gemessen als Auslaufzeit nach DIN 53211 bei 20 °C, betrug 125 Sekunden, der Staudinger-Index, gemessen in N,N-Dimethylformamid bei 23 °C, betrug 9,8 cm³/g.

Polyester (B 2):

In gleicher Weise wie beim Polyester B 1 wurden 38 g (0,2 Mol) Tripropylenglykol, 125 g (1,2 Mol) Neopentylglykol, 28 g (0,1 Mol) isomerisierte Linolsäure, 83 g (0,5 Mol) Isophthalsäure und 58 g (0,3 Mol) Trimellithsäureanhydrid bei 230 °C bis zu einer Säurezahl von weniger als 4 mg/g verestert. Die Viskosität einer 50 %igen Lösung in Äthylenglykolmonobutyläther, gemessen als Auslaufzeit nach DIN 53211 bei 20 °C betrug 165 Sekunden. Der Staudinger-Index, gemessen in N,N-Dimethylformamid bei 23 °C, betrug 10,5 cm³/g.

10 Herstellung der Bindemittelkomponenten (Kondensationsprodukte AB)

Entsprechend den in der Tabelle 2 angegebenen Massenverhältnissen wurden die Polycarboxylkomponenten (A) und die Polyhydroxylkomponenten (B) miteinander gemischt und das vorhandene Lösungsmittel während des Aufheizens auf eine Reaktionstemperatur von 160 °C unter Vakuum weitgehend entfernt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis die gewünschte Säurezahl erreicht worden war, wobei eine Probe nach Neutralisation mit Dimethyläthanolamin einwandfrei wasserverdünnbar war. 80 g des auf diese Weise erhaltenen Kondensates (Feststoff) wurden bei 90 °C mit jeweils 20 g (Feststoff) des angegebenen Dihydroxyurethans C gemischt, mit der entsprechenden Menge an Dimethyläthanolamin auf einen Neutralisationsgrad von 80 % (bezogen auf die jeweils vorhandenen Säuregruppen) neutralisiert und nach 30 Minuten Homogenisierungszeit portionsweise mit Wasser auf eine Viskosität von unter 3000 mPa·s bei 23 °C verdünnt.

Bei den Vergleichsbeispielen wurden statt des Dihydroxyurethans 20 g (Feststoff) eines niedermolekularen Hydroxylgruppen-haltigen Polyesters (PE) zugemischt.

Bei der Nullprobe wurde das Kondensat aus der Polycarboxylkomponente (A) und der Polyhydroxylkomponente (B) ohne weitere Modifikation wie oben angegeben neutralisiert und mit Wasser verdünnt.

Tabelle 2

Beispiel	Komponente A Masse in g Art	Komponente B Masse in g Art	Säurezahl des Kondensats AB mg/g	Zumischkom- ponente C Masse in g Art	Viskosität (23 °C) η in mPa·s	Festkörper- Massenanteil in %
1	30 A 1	50 B 1	45	20 C 1	2607	46
2	30 A 2	50 B 2	43	20 C 2	2433	39,4
3	30 A 1	50 B 1	43	20 C 3	2130	41
4	30 A 1	50 B 1	42	20 C 4	2233	38,8
5	30 A 2	50 B 2	42	20 C 5	1980	44,2
6	30 A 2	50 B 2	44	20 C 6	2330	42
7	30 A 1	50 B 1	43	20 C 7	1844	41,2
8	30 A 2	50 B 2	47	20 C 8	2720	38,6
9	30 A 3		50	20 C 9	1977	37,8
10	30 A 3		50	20 C 1	1739	40,9
Vergleichsbeispiele						
11	30 A 1	50 B 1	43	20 PE	2226	37
12	30 A 2	50 B 2	42	20 PE	1989	37,8
13	30 A 3		50	20 PE	2243	36,2

Anwendungstechnische Prüfung:

Lacktechnische Prüfung der erfindungsgemäßen Bindemittel als Automobilfüller

Mit den in der Tabelle 3 angegebenen Rezepturen wurden in üblicher Vorgehensweise wäßrige Füllerlacke hergestellt und durch weiteren Zusatz von deionisiertem Wasser (in der Tabelle als "deionisiertes Wasser 2" bezeichnet) jeweils auf eine Viskosität von 120 mPa·s (1,2 Poise) eingestellt. Die Lacke 1 bis 5 wurden mittels eines 150 µm-Rakel auf gereinigte Glasplatten appliziert und nach 15 minütigem Flash-off 20 Minuten bei 140 °C eingebrannt. Die dabei erhaltenen Beschichtungen dienten zur Bestimmung der Pendelhärte und des Glanzes, sie wurden auch einer optischen Beurteilung unterzogen.



Tabelle 3: Füllerbeispiele

		Lack 1	Lack 2	Lack 3	Lack 4	Lack 5
	Bindemittel 1 in g	91,8	-	-	-	-
5	Bindemittel 3 in g	-	103,0	-	-	-
	Bindemittel 8 in g	-	-	109,2	-	-
	Bindemittel 11 (Vergleich) in g	-	-	-	114,0	-
	Bindemittel 12 (Vergleich) in g	-	-	-	-	111,6
	Netzmittel* in g	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
10	deionisiertes Wasser 1 in g	15,0	18,0	25,0	28,0	25,0
	Titandioxid in g	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
	Füllstoffe in g	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
	Bindemittel 1 in g	130,0	-	-	-	-
15	Bindemittel 3 in g	-	145,8	-	-	-
	Bindemittel 8 in g	-	-	155,2	-	-
	Bindemittel 11 (Vergleich) in g	-	-	-	161,6	-
	Bindemittel 12 (Vergleich) in g	-	-	-	-	158,2
	Aminoplastharz‡ in g	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
	deionisiertes Wasser 2 in g	6	9,0	18,0	20,0	17
20	Masse des Lacks in g	382,0	415,0	446,6	462,8	451,0
	Aussehen des gehärteten Lackfilms	störungsfrei	störungsfrei	störungsfrei	störungsfrei	störungsfrei
	Trockenfilmschichtstärke in µm	37	35	34	33	34
	Pendelhärte	115	103	132	45	53
25	Glanz (gemessen im Winkel von 60°)	91	90	90	85	86

Pendelhärte: Pendelhärte nach König (DIN 53157), gemessen nach dem Einbrennen (20 Minuten bei 140°C) und 1 Stunde Lagerung bei Normklima

* Netzmittel ist Surfynol 104E (Air Products)

+ Füllstoff ist Bariumsulfat (Blanc fixe super F, Fa. Sachtleben)

‡ @Maprenal MF 904, Solutia Germany GmbH & Co. KG

Ergebnis:

Alle Lacke ergeben störungsfreie Filmoberflächen, der Glanz der Lacke 1, 2 und 3 (auf Basis der erfindungsgemäßen Bindemittel) ist deutlich höher als der der Vergleichslacke (Lack 4 und 5). Die Filmhärten der Beschichtungen basierend auf erfindungsgemäßen Bindemitteln (Lacke 1, 2 und 3) entsprechen den Anforderungen an wäßrige Automobilfüller, wohingegen die Filmhärten der Vergleichslacke eindeutig zu niedrig liegen.

Prüfbleche für den Steinschlagtest:

Prüfaufbau: Bonder 26 60 OC als Substrat, 25 µm einer üblichen ETL- Grundierung, 35 µm des wäßrigen Füllers gemäß den Lacken 1 bis 5, 40 µm eines handelsüblichen Acryl- Melamin-Decklacks.

- | | | |
|---|---|-----------------------|
| 5 | Einbrennbedingungen für die ETL- Grundierung: | 30 Minuten bei 175 °C |
| | Einbrennbedingung für Füller (Lacke 1 bis 5): | 20 Minuten bei 140 °C |
| | Einbrennbedingung für Decklack: | 30 Minuten bei 140 °C |

Die so vorbereiteten Prüfbleche wurden nach dem Einbrennen 24 Stunden bei Normklima gelagert und anschließend einem Steinschlagtest gemäß der DIN-Norm 55996-1 unterzogen (2 Durchläufe mit jeweils 0,5 kg kantigem Beschußmaterial, Druck: 2 bar)

- | | | |
|----|--------------------------|---|
| 15 | Prüfblech 1: | ETL- Grundierung, Füller auf Basis von Lack 1, Decklack |
| | Prüfblech 2: | ETL- Grundierung, Füller auf Basis von Lack 2, Decklack |
| | Prüfblech 3: | ETL- Grundierung, Füller auf Basis von Lack 3, Decklack |
| | Prüfblech 4 (Vergleich): | ETL- Grundierung, Füller auf Basis von Lack 4, Decklack |
| | Prüfblech 5 (Vergleich): | ETL- Grundierung, Füller auf Basis von Lack 5, Decklack |

Ergebnis:

Die in der Tabelle 4 zusammengefaßten Steinschlag- Kennwerte zeigen, daß mit den Bindemitteln gemäß der Erfindung hervorragende Ergebnisse erzielt wurden, hingegen die Vergleiche ohne Zusatz der Hydroxyurethane als Zumischharz nur mangelhafte Ergebnisse im Steinschlagtest liefern.

25 Tabelle 4 Ergebnisse des Stöinschlag-Tests

	Steinschlag-Kennwert gemäß DIN-Norm 55996-1
Prüfblech 1	0 bis 1
Prüfblech 2	1 bis 2
Prüfblech 3	1 bis 2
Prüfblech 4	4 bis 5
Prüfblech 5	4

Patentansprüche

1. Wäßrige Bindemittel enthaltend Kondensationsprodukte AB von Carboxylgruppen-haltigen Harzen A und Hydroxylgruppen-haltigen Harzen B, Hydroxyurethane C und Härter D, die bereits bei Temperaturen ab 120 °C wirksam werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane C Bausteine aufweisen abgeleitet von mehrfunktionellen Hydroxyverbindungen Ca mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, wobei ein Teil der Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome oder durch Estergruppen ersetzt sein kann, und mindestens zwei Hydroxylgruppen, und Bausteine abgeleitet von mehrfunktionellen Isocyanaten Cb ausgewählt aus Isocyanaten der Formel $R(NCO)_n$, wobei R ein n-funktioneller cycloaliphatischer, aliphatisch-polycyclischer, aromatisch-aliphatisch-verzweigter oder aromatischer Rest ist, und n mindestens 2 ist.
2. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane endständige Hydroxylgruppen aufweisen.
3. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane C Bausteine abgeleitet von Diolen Ca und Diisocyanaten Cb enthalten.
4. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane ausschließlich Bausteine abgeleitet von Diolen Ca und Diisocyanaten Cb enthalten.
5. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane C einen Staudinger-Index von 4 bis 19 cm^3/g aufweisen, gemessen in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 23 °C.
6. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensationsprodukte AB eine Säurezahl von 25 bis 75 mg/g und einen Staudinger-Index von 10 bis 20 cm^3/g aufweisen, gemessen in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 23 °C, und erhältlich sind durch Kondensation von Hydroxylgruppen enthaltenden Harzen B mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 500 mg/g und Carboxylgruppen enthaltenden Harzen A mit einer Säurezahl von 100 bis 230 mg/g.

7. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Hydroxyurethane C in der Summe der Massen von Kondensationsprodukten AB und Zumischharz C zwischen 5 und 40 % beträgt.
- 5 8. Wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Masse der Härter D in der Summe der Massen der Kondensationsprodukte AB, der Hydroxyurethane C und der Härter D von 2 bis 20 % beträgt.
- 10 9. Verwendung von wäßrigen Bindemitteln nach Anspruch 1 zur Herstellung von Automobilfüllerlacken, wobei zunächst die Kondensationsprodukte AB mit den Hydroxyurethanen C gemischt und neutralisiert werden, die Mischung anschließend in Wasser dispergiert wird, ein Teil dieser Dispersion mit Pigmenten und Füllstoffen sowie gegebenenfalls weiteren Additiven innig vermischt wird, sodann der Rest der Dispersion und der Härter D sowie gegebenenfalls weiteres Wasser zugefügt wird.
- 15 10. Automobilfüllerlacke, enthaltend wäßrige Bindemittel nach Anspruch 1.

O-O-O-O-O

Wäßrige Bindemittel

5 Die Erfindung betrifft wäßrige Bindemittel. Weiter betrifft sie deren Verwendung zur Formulierung von Einbrennlacken, welche auch bei vergleichsweise niedrigen Einbrenntemperaturen steinschlagfeste Füller für die Automobillackierung ergeben.

10 In der Patentliteratur werden bereits Bindemittel für Automobilfüllerlacke beschrieben, die sich durch hohe Steinschlagfestigkeit auszeichnen:

15 So beschreibt die DE-A 4142816 ein wäßriges Überzugsmittel, enthaltend ein Reaktionsprodukt aus einem Säuregruppen enthaltenden Urethanharz und einem Hydroxylgruppen-haltigen Polyesterharz, in Mischung mit einem nicht wasserverdünnbaren blockierten Polyisocyanat und einem Aminharz als weiteren Vernetzer.

20 In der AT-B 408 657 wird ein Kondensationsprodukt beschrieben aus einem Carboxylgruppen aufweisenden Harz und einem Hydroxylgruppen aufweisenden Harz in Kombination mit einem Härter, bestehend aus einer Mischung aus einem wasserunlöslichen blockierten Isocyanat und einem hydrophil modifizierten Isocyanat.

25 In der AT-B 408 658 wird eine Kombination des oben erwähnten Kondensationsproduktes mit einem Härter beschrieben, der ein wasserunlösliches unblockiertes Isocyanat sowie ein hydrophiles, teilveräthertes Aminoplastharz enthält.

In der AT-B 408 659 wird der Zusatz eines Hydroxylgruppen-reichen, wasserunlöslichen, niedermolekularen Polyesters zu den oben genannten Kondensationsprodukten beschrieben.

30 In der EP-A 1 199 342 schließlich werden besondere, wasserverdünnbare Hydroxyurethane als Zumischharze beschrieben, wobei auf diese Weise sowohl der Festkörper-Massenanteil der Bindemittel-Lieferform, als auch der im Lack deutlich erhöht werden. Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß derartige Zumischharze auch die Steinschlagfestigkeit verbessern.

35 Alle oben genannten Systeme sind allerdings weiter verbesserungswürdig. So werden die immer weiter steigenden Anforderungen der Automobilindustrie mit den genannten Systemen nicht immer erfüllt. Als

AT PATENTSCHRIFT

(11) Nr.

(Bei der Anmeldung sind nur die eingerahmten Felder auszufüllen - bitte fett umrandete Felder unbedingt ausfüllen!)

(73)	Patentinhaber: SOLUTIA AUSTRIA GMBH Werndorf (St)
(54)	Titel: Wäßrige Bindemittel
(61)	Zusatz zu Patent Nr.
(66)	Umwandlung von GM /
(62)	gesonderte Anmeldung aus (Teilung): A
(30)	Priorität(en):
(72)	Erfinder:

(22) (21) Anmeldetag, Aktenzeichen: **2002 07 19, A** /

(60) Abhängigkeit:

(42) Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

(45) Ausgabetag:

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

1/0

Zusammenfassung

Wäßrige Bindemittel enthaltend Kondensationsprodukte AB von Carboxylgruppen-haltigen Harzen A und Hydroxylgruppen-haltigen Harzen B, Hydroxyurethane C und Härter D, die bereits bei Temperaturen ab 120 °C wirksam werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyurethane C Bausteine aufweisen abgeleitet von mehrfunktionellen Hydroxyverbindungen Ca mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, wobei ein Teil der Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome oder durch Estergruppen ersetzt sein kann, und mindestens zwei Hydroxylgruppen, und Bausteine abgeleitet von mehrfunktionellen Isocyanaten Cb ausgewählt aus Isocyanaten der Formel $R(NCO)_n$, wobei R ein n-funktionaler cycloaliphatischer, aliphatisch-polycyclischer, aromatisch-aliphatisch-verzweigter oder aromatischer Rest ist, und n mindestens 2 ist, und deren Verwendung zur Herstellung von Automobilfüllerlacken

